

Helsinki 6.5.2004

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 27 MAY 2004

WIPO

PCT



Hakija
Applicant

M-real Oyj
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20030491

Tekemispäivä
Filing date

01.04.2003

Kansainvälinen luokka
International class

D21H

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Monikerrostuote ja menetelmä sen valmistamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Marketta Tehikoski

Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu: 50 €
Fee: 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite:	Arkadiankatu 6 A	Puhelin:	09 6939 500	Telefax:	09 6939 5328
	P.O.Box 1160	Telephone:	+ 358 9 6939 500	Telefax:	+ 358 9 6939 5328
	FIN-00101 Helsinki, FINLAND				

Monikerrostuote ja menetelmä sen valmistamiseksi

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaista monikerrostuotetta.

5

Tällainen tuote käsittää yleensä ainakin yhden ensimmäisen kerroksen, joka koostuu selluloosa- tai lignoselluloosakuiduista ja ainakin yhden toisen kerroksen, joka on ensimmäisen kerroksen vieressä tai välimatkan päässä siitä.

10 Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 16 johdannon mukaista menetelmää tällaisen tuotteen valmistamiseksi.

Paperit ja paperituotteet, jotka sisältävät sähköä johtavia polymeerejä, ovat tunnettuja patenttikirjallisuudesta. Niinpä US-patenttijulkaisussa 5 421 959 on esitetty paperista ja
15 sähköä johtavasta polymeerista koostuva komposiitti, joka soveltuu käytettäväksi esim. primaaristen tai sekundaaristen paristojen elektrodina, antistaattisena pakkausmateriaalina ja sähkömagneettiselta säteilyltä suojaavissa tuotteissa. Komposiitti valmistetaan upottamalla paperi liuokseen, joka sisältää sähköä johtavan, konjugoidun polymeerin esiasteen (prekursorin), joka tällöin imeytyy paperiin, minkä jälkeen paperi lämpö-
20 käsitellään polymeerin muodostamiseksi paperin päälle.

DE-hakemusjulkaisussa 19826800 on puolestaan kuvattu turvapaperi, joka sisältää sauva-
maisista pigmentteistä tai läpinäkyviä polymeerejä, jotka johtavat sähköä. Pigmentit tai
polymeerit voidaan sekoittaa paperiin lisäämällä ne kuitusulppuun paperikoneen perä-
25 laatikossa, jolloin ne saadaan tasaisesti jaetuksi paperimassaan.

EP-hakemusjulkaisussa 1 139 710 on esitetty sähkömagneettiselta säteilyltä suojaava
tapetti, joka valmistetaan päällystämällä tapettipaperi seoksella, joka sisältää matriisi-
polymeerin, sähköä johtavan polymeerin sekä näiden kanssa sekoitetut lisäaineet.

30

Tunnetuissa paperituotteissa polymeerit ovat varsin löyhästi kiinnittyneinä kuitumatriisiin.
Kun polymeeri sekoitetaan mekaanisesti kuitujen kanssa, polymeeri tarttuu heikosti
kuituihin, koska polymeeri on yleensä hydrofobinen ja kuidut ovat hydrofiilisiä. Poly-
meroimalla paperiin imeytettyä esipolymeeriä saadaan polymeeri ensisijaisesti saostetuksi

kuitujen päälle, koska esipolymeeri tunkeutuu vain vähäisessä määrin paperin valmiin kuituverkon sisälle, jolloin polymerointi tapahtuu kuituverkon päällä. Kun paperi puolestaan päällystetään kerroksella, joka sisältää sähköä johtavaa polymeeriä, sähköä johtava polymeeri ei kiinnity suoraan selluloosakuituihin vaan pikemminkin matriisi-
 5 polymeeriin, jolloin sähköä johtava polymeeri jää tuotteen pintaan ja irtoaa siitä päällystyskerroksen mukana.

Esillä olevan keksinnön yhteydessä olemme todenneet, että käytännön valmistusprosessin ja tuotteiden käytön kannalta on tärkeää, että sähköä johtava polymeeri (johdepolymeeri)
 10 on kiinnittynyt paperi- ja kartonkituotteeseen niin, ettei se helposti irtoa siitä. Kuiduista irtoava polymeeri vaikeuttaa kiertovesien talteenottoa ja kierrättämistä paperikoneella ja vastaavasti heikentää tuotteen toimivuutta ajan myötä. Lisäksi olisi edullista tuoda johdepolymeeri kuitutuotteeseen suoraan sen valmistuksen yhteydessä.

15 US-patenttijulkaisusta 5.211.810 tunnetaan mikroaaltouuneissa tapahtuvaan paistamiseen soveltuva pakkaus, joka sisältää kuituja, joiden pinnalle on saostettu sähköäjohtavaa polymeeriä. Polymerointi on suoritettu *in situ* vahvan mineraalihapon, nimittäin 1N suolahapon, läsnäollessa. Mitään mainintaa kuitujen tai niistä valmistettujen tuotteiden sähköjohtavuudesta julkaisusta ei ole löydettävissä.

20 Tähänkin tunnettuun ratkaisuun liittyy huomattavia epäkohtia. Niinpä polymerointi-olosuhteiden seurauksena merkittävä osa polymeeristä on homopolymeeroitunut liuokseen. Tämä homopolymeeri erottuu reaktioseoksesta. Lisäksi US-patentissa kuvatuissa olosuhteissa käytetyn mineraalihapon alhainen pH on haitallinen selluloosa- ja
 25 lignoselluloosakuitujen ominaisuuksille. Niinpä happo modifioi esim. selluloosan amorfisia alueita. Kun pH laskee alle kahden, kuitutuote on lujuuspotentiaaliltaan huomattavasti heikentynyt. Alhainen pH sarveistaa kuitua ja kuidun veden pidätyskyky heikkenee. Tällainen sarveistunut kuitu vaatii myös huomattavasti enemmän jauhatusenergiaa. Kuidut ovat myös jäykempiä. Alhaisen pH-käsittelyn vaikutus vastaa
 30 lähes sellun kuivatusta.

Keksinnön tarkoituksena on saada aikaan uudenlainen paperi- tai kartonkituote, jossa on sähköä johtavia polymeerejä sisältävä kerros. Tämä kerros sovitetaan sopivimmin paperi- tai kartonkituotteen pinnan alle.

Keksinnön mukaan valmistetaan ainakin kaksi kerrosta (ensimmäisen ja toisen kerroksen) sisältävä monikerrostuote, jossa ensimmäinen kerros on kuiturata ja toinen kerros sisältää synteettistä, sähköä johtavaa polymeeriä, joka on sekoitettuna sideaineeseen, joka
 5 muodostaa sideainematriisin, jolloin toinen kerros on ainakin osittain sähköä johtava. Tämä toinen kerros voi olla yhteydessä ensimmäiseen kerrokseen suoraan tai välikerroksen (välikerrosten) kautta. Olennaista on, että tuotteessa sähköä johtava kerros on ainakin tuotteen toiselta puolelta kuitukerroksen peitossa.

10 Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle tuotteelle on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 16 tunnusmerkkiosassa.

15

Keksinnöllä saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä keksinnön avulla voidaan johtava polymeeri asettaa kahden paperirainan väliin laminoinnissa käytettävän liiman mukana. Tällöin vältetään yhdeltä ylimääräiseltä prosessivaiheelta. Johtavan polymeerin ollessa paperikerrosten välissä se ei häiritse paperin nykyisiä pääfunktioita vaan paperin tai
 20 kartongin pinta toimii edelleen mm. painopintana. Kerrosten välissä olevalla johtavalla polymeerillä voidaan aikaansaada useita eri toimintoja eikä se ole kuluttajille näkyvissä. Johtavaa polymeeriä voidaan hyödyntää esimerkiksi lisäinformaation saamisessa tuotteeseen tai tuotteen aitouden toteamisessa.

25 Johtavuuden mittaamiseen ei tarvita kontaktia. Kontaktiton mittaus voidaan suorittaa lyhyeltä etäisyydeltä esim. kapasitiivista mittausta käyttämällä. Kontaktittoman mittauksen mahdollisuus on edullinen siinä keksinnön mukaisessa sovelluksessa, jossa johtava polymeeri on laminoitu kuitukerroksen alle, esim. kuitukerrosten väliin.

30 Vaihtelemalla sähköä johtavan polymeerin määrää päästään valitulle johtavuustasolle, joka on esimerkiksi $10^4 - 10^{11}$ ohm/neliö, tyypillisesti noin $10^4 - 10^8$ ohm/neliö. Kun neliövastus on 10^8 ohm tai sitä alaisempi, tuote voidaan helposti erottaa johtamattomasta tuotteesta. Sisällyttämällä johtava verkosto paperiin tai kartonkiin voidaan saada aikaan useita

erilaisia funktioita, jotka johtavuustason mukaan liittyvät antistaattisiin sovelluksiin, tunnistetietojen tallentamiseen, turvamerkintöihin jne.

5 Etenkin keksinnön mukaan saadaan aikaan kuitutuote, jonka sähkönjohtavuus säilyy pitkiä ajanjaksoja. Polymeeri saadaan sideaineen mukana tasaisesti ja homogeenisesti jaetuksi läpi koko kerroksen. Tästä on se etu, että hyvään johtavuuteen päästään pienellä polymeerimäärällä. Kuten alla esitettävistä esimerkeistä käy ilmi, jo 10 paino-%:lla polyaniliinia voidaan aikaansaada hyvä sähkön johtavuus, joka on luokkaa 10^4 Ohmia.

10 Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja sovellutusesimerkkien avulla.

Keksinnön mukaisessa monikerrostuotteessa on ainakin kaksi kerrosta, tavallisesti ainakin kolme. Kerrosrakenne sisältää ainakin yhden "ensimmäisen" kerroksen joka koostuu
 15 selluloosa- tai lignoselluloosakuiduista, ja ainakin yhden "toisen" kerroksen, joka on järjestetty ensimmäisen kerroksen viereen tai välimatkan päähän siitä. "Ensimmäinen" kerros on tässä keksinnössä pääasiassa jatkuva kuitukerros ja "toinen" kerros side-
 ainekerros, joka on jatkuva tai epäjatkuva. Tämä toinen kerros sisältää synteettistä, sähköä johtavaa polymeeriä (johdepolymeeriä), joka on sekoitettuna sideaineeseen, joka
 20 muodostaa sideainematriisin. Matriisilla tarkoitetaan polymeeriverkkoa tai -kerrosta, joka on ainakin osittain jatkuva siten, että se kykenee muodostamaan yhtenäisiä pintoja ja kerroksia. Sähköä johtavan polymeerin ansiosta toinen kerros on ainakin osittain sähköä johtava tai saatettavissa sähköä johtavaksi. Tyypillisesti toisen kerroksen pintaresistiviteetti on sähköä johtavassa muodossa noin $10 \exp 2 - 10 \exp 11$ Ohmia, edullisesti noin $10 \exp 3 -$
 25 $10 \exp 10$ Ohmia, etenkin noin $10 \exp 4 - 10 \exp 9$ Ohmia. Alla olevissa esimerkeissä saavutettiin pintaresistiviteetti, joka oli $10 \exp 5 - 10 \exp 9$ Ohmia.

Kuituradan neliöpaino on yleensä noin $5 - 700 \text{ g/m}^2$, tyypillisesti noin $20 - 500 \text{ g/m}^2$, esimerkiksi noin $30 - 150 \text{ g/m}^2$ paperin kohdalla, ja $80 - 300 \text{ g/m}^2$ kartongin kohdalla.
 30 Monikerrostuotteen kokonaisneliöpaino on yleensä $10 - 1500 \text{ g/m}^2$, tyypillisesti noin $40 - 1000 \text{ g/m}^2$.

Sideainetta voidaan käyttää tavalliseen tapaan kuituratojen laminointiin, eli kuituratojen kiinniliimaamiseen. Niinpä keksinnön edullisen sovellutusmuodon mukaan monikerros-

tuotteessa on kaksi ensimmäistä kerrosta, jotka on kiinnitetty toisiinsa niiden väliin sovitetulla toisella kerroksella. Nämä ensimmäiset kerrokset koostuvat selluloosa- tai lignoselluloosapitoisista kuituradoista (paperi- ja/tai kartonkikerroksista). Tällä ratkaisulla saadaan johdepolymeerikerros peitetyksi molemmilta puolilta. Edullisessa sovellutus-

5 muodossa kuituradat koostuvat epäsymmetrisistä paperi- tai kartonkiradoista, jotka voidaan liimata yhteen siten, että niiden karheammat sivut tulevat vastakkain. Epäsymmetrisyydellä tarkoitetaan sitä, että radan pinnan ovat keskenään erilaisia, etenkin toinen pinta on sileä ja toinen karhea, yleensä sileän pinnan sileysarvo (PPS1000) on luokkaa 5 tai sitä pienempi, esim. alle 4,5, edullisesti noin 4 – 1 mikroa, ja karhean pinnan

10 sileys on sileän pinnan sileyttä pienempi, eli yleisesti yli 4, tapauskohtaisesti yli 4,5 tai 5.

Monikerrostuotteessa voi edellisten lisäksi olla ensimmäisen ja toisen kerroksen välissä oleva välikerros, joka edistää kerrosten keskinäistä kiinnittymistä. Tällainen "tielayer" voi koostua samasta tai erilaisesta sideaineesta kuin toinen kerros. Kerros voi myös käsittää

15 termoplastin.

Edellisten kerrosten lisäksi monikerrostuotteessa on tyypillisesti kolmas kerros, joka on sovitettu ensimmäisen tai toisen kerroksen päälle. Tällainen kolmas kerros voi koostua muovikalvosta – esim. polyolefiinikalvosta – joka on ekstrudoitu tuotteen pintaan.

20 Vaihtoehtoisesti kolmas kerros voi käsittää pintakerroksen päälle applikoidun päällystekerroksen. Kolmas kerros muodostaa siten tuotteen pintakerroksen tai se antaa tuotteelle barrier- tai saumausominaisuuksia. Niinpä kolmannen kerroksen kautta tuote voidaan esim. kiinnittää muovialustaan.

25 Edellisten vaihtoehtojen lisäksi on selvää, että keksinnön mukaista kerrosrakennetta voidaan muunnella vapaasti käyttökohteen mukaan. Rakenteeseen voidaan sisällyttää erilaisia barrier-kerroksia, kuten polyesteri- ja EVAL-kerroksia ja alumiinikalvo(ja). Yleisesti rakenteessa on 2 – 10 kerrosta, etenkin 3 – 5 kerrosta, jolloin olennaista on, että siinä on ainakin yksi johdepolymeerikerros (eli "toinen kerros") kuitukerroksen (eli

30 "ensimmäisen kerroksen") alla, mieluiten siten järjestettynä, että sen johtokyky voidaan määrittää kuitukerroksen läpi.

Toisen kerroksen sideaineen määrä voi vaihdella laajasti, mutta yleensä se on tavanomaisen laminoinnin alueella, eli noin 0,1 – 10 g/m², tyypillisesti noin 0,5 – 5 g/m²,

edullisesti noin 1 - 3,5 g/m². Toisen kerroksen sideaineena käytetään veteen liukenevaa tai dispergoituvaa sideainetta, joka esim. käsittää dekstriiniä, karboksimeetyyliselluloosaa, polyvinyylialkoholia, polyvinyyliasetaattia tai tärkkelykseen tai tärkkelysjohdannaiseen perustuvaa sideainetta. Yllättäen on todettu, että eräillä sideaineilla palstautumislujuus (z-suunnan lujuus, ScottBond) kasvaa käytettäessä johdepolymeeriä ja tärkkelyspohjaisia sideaineita tai johdepolymeeriä ja polyvinyyliasetaattia. Etenkin polyaniliini lisäämään tärkkelyksen ja polyvinyyliasetaatin kanssa z-lujuutta. Tämä lujuus kasvaa polyaniliini-pitoisuuden kasvaessa.

- 10 Sideainetta käytetään muodossa, jossa se voidaan levittää huoneenlämpötilassa tai lievästi korotetussa lämpötilassa, tyypillisesti noin 10 - 50 °C. Tällainen sideaineseos käsittää yleensä sideaineen, joka on sekoitettu tai dispergoitu väliaineeseen, kuten veteen tai liuottimeen, edullisesti veteen. Sideainekoostumuksen kuiva-ainepitoisuus on noin 1 - 80 paino-%, edullisesti noin 5 - 75 paino-%, sideaineen mukaan. Olennaista on, että
- 15 sideainekoostumus on levitettävissä kerrokseksi.

Liimakoostumuksen valinnanvaraisiin komponentteihin kuuluvat jokin toinen sideainekomponentti, esim. tärkkelyspohjaisten sideaineiden kohdalla polyvinyylialkoholi tai etyleeni/vinyylialkoholikopolymeeri (määrä 0 - 35 paino-%, tyypillinen minimimäärä noin

20 1 paino-%), haluttaessa tartutinhartsit (määrä 0 - 70 paino-%, tyypillinen minimimäärä noin 1 paino-%) sekä antioksidantit (määrä 0 - 3 paino-%, tyypillinen minimimäärä noin 0,1 paino-%). Siinä voi lisäksi olla homeenestoaineita ja muita biosidejä, tyypillisesti noin 0,1 - 3 paino-%.

- 25 "Sähköä johtavalla polymeerillä" tarkoitetaan tässä keksinnössä itsenäisesti sähköä johtavia polymeerejä (engl. inherently conductive polymer, ICP), jotka on ns. doupattu (seostettu, käsitelty) varauksenkuljettajien (aukkojen ja elektronien) aikaansaamiseksi. Näistä voidaan myös käyttää nimitystä "johdepolymeeri". Kaikille sähköä johtaville polymeereille on yhteistä pääketjun konjugoidut kaksoissidokset (vuorottelevat yksöis- ja
- 30 kaksoissidokset, delokalisoitu pii-elektronisysteemi), jotka mahdollistavat varauksenkuljettajien liikkumisen. Sähköä johtavilla polymeereilla on sekä ionista että elektronista johtavuutta, mitä voidaan hyödyntää eri sovelluksissa. Sähköä johtavien polymeerien johtavuus voi vaihdella säädeltävästi alueella eriste...metallinen johtavuus. Yleensä

polymeeri katsotaan sähköä johtavaksi, jos sen resistiviteetti on korkeintaan 10^{11} ohmia (pintaresistiviteettinä).

5 Sähköä johtava polymeeri voi esiintyä sideainekerroksessa sekä sähköä johtavassa että sähköä johtamattomassa muodossa. Alla esitettävissä patenttivaatimuksissa esiintyvällä termillä ”sähköä johtava polymeeri” tarkoitetaan siksi myös tarkasteluajankohtana sähköä johtamatonta polymeeriä, joka kuitenkin voidaan saattaa sähköä johtavaan tilaan esim. sopivalla douppausainekäsittelyllä.

10 Sähköä johtavana polymeerinä käytetään polyaniliinia, polypyrrolia, polyasetyleeniä, polyparafenyleeniä tai polytiofeeniä tai näiden johdannaisia tai seoksia. Johdannaisista voidaan etenkin mainita edellä mainittujen polymeerien alkyyli- ja aryylijohdokset sekä kloori- ja bromi-substituoidut johdokset. Voidaan myös tarpeen mukaan lisätä sähköä johtavia partikkeleita, kuten grafiittia tai hiilimustaa.

15 Keksinnössä polyaniliini on varsin edullinen. Aniliinipolymeerissä monomeerinä on aniliini tai sen johdannainen, jonka typpi-atomit on sitoutunut pääsääntöisesti seuraavan yksikön bentseenirenkaan para-aseman hiileen. Substituoimaton polyaniliini voi esiintyä eri muodoissa, joista johdepolymeerisovelluksiin yleensä käytetään ns. emeraldiinimuotoa, jolle on tyypillistä kirkkaan, smaragdinvihreä väri, mistä sen nimi johtuu.

20 Sähköisesti neutraali polyaniliini voidaan saattaa johtavaksi polyaniliini-kompleksiksi douppaamalla. Keksinnössä käytettävät douppausaineet voivat vaihdella laajasti ja voivat olla sellaisia jotka ovat yleisesti tunnettuja konjugoitujen polymeerien douppauksessa sähköäjohtavaan tai puolijohtavaan muotoon.

Protonihapot ovat tunnettuja douppausaineita johdepolymeeriälalla, kuten viitteissä J.-C. Chiang ja Alan G. MacDiarmid sekä viitteessä W. R. Salaneck esitetään:

- o Chiang et al., Synth. Metals (1986) 13:193-205
- 30 o MacDiarmid et al., Papers from the 6th European Physical Society Industrial Workshop Eur. Phys. Soc.
- o Salaneck et al., Synth. Metals (1986) 13:291-297 No Month Available.

Tällaiset dooppausaineet sisältävät epäorgaanisia ja orgaanisia happoja, sekä niiden johdannaisia, joista esimerkkeinä voidaan mainita mineraalihat, sulfonihat, pikriinihapo, n-nitrobentseenihap, dikloorietikkahap ja polymeerihat. Haluttaessa voidaan käyttää useampaa kuin yhtä dooppaushapoa.

5

Edullisesti dooppaukseen käytetään funktionaalista hapoa, kuten sulfonihapoa, erityisesti aromaattista sulfonihapoa, joka sisältää yhden aromaattisen renkaan tai kaksi fuusioitunutta rengasta, jolloin ainakin yhdessä renkaassa voi olla polaarinen tai polaariton substituentti, kuten funktionaalinen ryhmä (esim. hydroksyyli-ryhmä) tai hiilivetyketju, kuten 1-20 hiilen alkyyliketju. Esimerkkeinä mainittakoon alkyylibentseeni-sulfonihat ja dialkyylibentseenisulfonihat (joissa alkyyli sisältää 1 – 20 hiiliatomia), muut haaroittuneet bentseenisulfonihat, fosforihapon aromaattiset diesterit, jne.

15

Etenkin voidaan mainita

MSA't (metyylisulfonihat),

Etyylisulfonihat

BSA't (bentseenisulfonihat)

TSA't (tolueenisulfonihat)

20 DBSA't (dodekyylibentseenisulfonihat)

Etylibentseenisulfonihat

PSA't (fenolisulfonihat eli hydroksibentseenisulfonihat)

CSA't (kamferisulfonihat)

AMPSA (2-akryloamido-1-propaanisulfonihap)

25 vinyylisulfonihat

isofaalisulfonihap ja sen esterit

PPA (fenyylifosfiinihat)

fosfonietikkahap,

DIOHP (bis(2-etyyliheksyyliivetyfosfaatti))

30 klooribentseenisulfonihat

pyridiinisulfonihat

anisidiinisulfonihat

aniliinisulfonihat

kinoliinisulfonihat

naftaleenisulfonihapot

sulfosalisylihapot

fosfonihapot

- 5 Polymeerihapoista esimerkkinä voidaan mainita polymeerit, jotka ovat päätefunktionaalisoituja sulfonihapolla [polystyreeni (PSSA), polyolefiinit, polyetylenioksidi, polyvinyylit], sekä sulfonoidut polyparafenyleenit ja sulfonoidut aromaattiset polyamidit sekä muut vastaavankaltaiset.
- 10 Edullisia happoja ovat dodekylibentseeni-sulfonihappo (DBSA), kamferisulfonihappo, para-tolueenisulfonihappo ja fenolisulfonihappo.

- Polyaniliinikompleksien valmistusta on selostettu yksityiskohtaisesti esimerkiksi EP-hakemusjulkaisuissa 545 729 ja 582 919 ja FI-hakemuksissa 932557, 932578 ja
- 15 940626, joiden sisältö liitetään tähän viitteen omaisesti.

- Monomeerisen yhdisteen polymeroimiseksi vastaavaksi sähköä johtavaksi polymeeriksi käytetään yleensä hapettavia aineita. Hapetusaineista edullisia ovat moniarvoiset metallisuolat, kuten rauta(III):n suolat, sekä peryhdisteet, kuten peroksidit, perhapot,
- 20 persulfaatit, perboraatit, permanganaatit, perklooraatit sekä klooraatit, nitriitit ja kinonit. Hapettavan yhdisteen määrä suhteessa monomeeriin on yleensä 10:1 – 1:1, erityisen edullisesti noin 5:1 – 2:1 (paino-osuuksina) tai 4:1 – 1:1 mooliosuuksina (hapetin/monomeeri).

- 25 Sähköä johtavaa polymeeriä sekoitetaan sideaineeseen esim. dispersiomuodossa. Sopivimmin valitaan sideaineen liuotinta vastaava dispersioaine. Niinpä vesipohjaisten sideaineiden kohdalla polyaniliinia voidaan käyttää vesipastana. Tämän polyaniliinipitoisuus on esimerkiksi 0,1 – 25 paino-%, edullisesti noin 0,5 – 20 paino-%, etenkin 5 – 17 paino-%. Sopivimmin polyaniliini on johtavassa muodossa, jolloin edellä mainittuun
- 30 määrään sisältyy douppausaineen määrä. Polyaniliinin määrä (ilman douppausainetta) on yleensä noin 0,1 – 15 paino-%. Ei-vesipohjaisiin liimoihin polyaniliini lisätään orgaanisiin liuottimiin (esim. tolueeniin) dispergoituneena. Käyttömäärät ovat samat kuin edellä.

Keksinnön mukaan saadaan aikaan sideaineseos, jossa sähköä johtavan polymeerin pitoisuus (douppausaineineen) on noin 0,1 – 15 %, edullisesti noin 0,1 – 10 % seoksen painosta. Tällaisesta seoksesta muodostettavan sideainekerroksen sähköä johtavan polymeerin pitoisuus on noin 0,1 – 10 paino-%, tyypillisesti noin 0,5 – 7 paino-%.

5

Sideaine muodostaa yhdessä sähköä johtavan polymeerin kanssa yleisesti ottaen ”homogeenisen” seoksen. Seoksen homogeenisuutta tarkastellaan tällöin silmämääräisesti ja kalvona kartongin päällä, jossa seos näyttää homogeeniseltä. Käytännössä jokainen seos on kuitenkin jonkinasteinen dispersio, jossa on myös hyvin pieniä partikkeleita mukana, joten aivan homogeeninen seos ei yleensä ole.

10

Sekoitettaessa komponentteja keskenään pH-arvo pidetään mieluummin happamalla puolella, mikäli johdepolymeeri tuodaan sähköä johtavassa muodossa eikä sen sähkön johtokykyä haluta muuttaa. Sopiva pH-arvo on 1 – 6,5, erityisen edullisesti noin 1,5 – 5.

15

Keksinnön mukaista laminaattia voidaan käyttää sähköisen informaation tallentamiseen ja viestittämiseen sekä turvamerkintöjen muodostamiseen. Näiden tavoitteiden saavuttamiseksi on edullista, että toisen kerroksen sähköä johtavan polymeerin sähkönjohtavuutta on muutettu alueellisesti sähköä johtavan tai vastaavasti sähköä johtamattoman kuvioinnin muodostamiseksi.

20

Polymeerin sähkönjohtavuutta muutetaan douppaamalla sähköä johtamaton polymeeri tai vastaavasti dedouppaamalla sähköä johtava polymeeri. Sähköä johtamaton polymeeri douputaan käsittelemällä polymeerikerrosta happoliuoksella, jolla maalataan haluttu kuviointi paperi- tai kartonkituotteen pintaan, tai sähköä johtava polymeeri dedouputaan käsittelemällä polymeerikerrosta emäsluoksella, jolla maalataan haluttu kuviointi paperi- tai kartonkituotteen pintaan. Douppaaminen tai vastaavasti dedouppaaminen voidaan saada aikaan painamalla paperi- tai kartonkituotteen pintaan haluttu kuviointi käyttämällä painoväriä, joka kykenee douppaamaan tai dedouppaamaan sähköä johtavan polymeerin.

25

Douppaamiseen tai dedouppaamiseen soveltuvat erilaiset happo- ja vastaavasti emäsluokset. Happoliuoksissa voidaan käyttää samoja happoja kuin johdepolymeerin douppaamiseen (ks. edellä) tai eri happoja. Emäksinä tulevat kyseeseen tavanomaiset hydroksidit ja karbonaatit (alkalimetalli- ja maa-alkalimetallihydroksidit ja -karbonaatit) ja

30

erilaiset amiinit. Natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi ja natriumkarbonaatti ovat tavallisia emäksiä. Yleensä happoja ja emäksiä käytetään suhteellisen laimeina liuoksina (noin 0,01 – 5 N, esim. noin 0,1 – 1 N liuoksina), ettei kuitumatriisi tulisi hauraaksi.

- 5 Monikerrostuotteen pinta on sopivimmin varustettu sähköä johtavaa polymeeriä sisältävää kerrosta osoittavalla visuaalisella merkinnällä, josta käy ilmi, minkälaista informaatiota kerrostuote sisältää. Niinpä paperi- tai kartonkituotteen pintaan painetaan esim. kuviointi, josta käy ilmi, miten toisen kerroksen sähkönjohtavuus voidaan todeta.
- 10 Turvamerkintöjen muodostamista on kuvattu tarkemmin rinnakkaisessa suomalaisessa patenttihakemuksessamme ("Paperi- tai kartonkipohjainen aitoustuote"), joka on pantu vireille 1.4.2003 ja jonka sisältö liitetään tähän viitteen omaisesti.

- Monikerrostuote voidaan valmistaa sinänsä tunnetulla tavalla laminointitekniikalla
- 15 käyttämällä liimana yllä kuvattua seosta, joka sisältää synteettistä, sähköä johtavaa polymeeriä, joka on sekoitettuna sideaineeseen, ja levittämällä tämä sideaineseos ensimmäisen kuitukerroksen päälle, minkä jälkeen sideainekerroksen päälle tuodaan toinen kuitukerros. Sideaine voidaan haluttaessa applikoida samanaikaisesti molempien kuituainekerrosten päälle tai pikemmin niiden väliin. Sideaineseos voidaan applikoida
 - 20 telalla, sauvalla, ruiskuttamalla, sumuttamalla ja sivelemällä. Sideaineseos voidaan myös syöttää liima-ainesuuttimesta jatkuvana kerroksena tai kalvona, mikä mahdollistaa kosketuksettoman applikoinnin (suuttimen ja kuitukerroksen välinen etäisyys voi olla noin 1 – 50 mm).

- 25 Applikoinnin tavoitteena on tuoda kuitukerroksen pintaan liima-ainekerros, joka ainakin osittain on jatkuva ja joka levityksen jälkeen kiinnittyy siihen. Mikäli johdepolymeeri on sähköä johtavassa muodossa on edullista levittää se kuituradalle, joka on hapan tai korkeintaan lievästi emäksinen, jotta polymeerin sähkön johtokyky säilyisi muuttumatto-

30

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Niistä käy myös tarkemmin ilmi keksinnön edullisten sovellutusmuotojen yksityiskohdat:

Esimerkkien yhteenveto

Esimerkeissä valmistettiin sähköä johtavaa sideainetta, jonka avulla voitiin valmistaa paperilaminaatti. Sideainetta valmistettiin niin, että sähköä johtavaa polymeeriä, tässä tapauksessa polyaniliinia, sekoitettiin dispersiomuodossa paperinlaminan valmistuksessa käytettävän sideaineen sekaan. Tuloksena oli sähköä johtava, vihertävä ja kahden paperirainan väliin levitettävissä oleva sideaine.

Sideaineet, jotka sopivat tähän tarkoitukseen olivat seuraavia:

10

1. Dekstriini, Swift 37192, Fohl, Reichold. Kuiva-ainetta 62,4 %, pH 6,6.
2. Karboksimeetyyliselluloosa, CMC, TKK. Kuiva-ainetta 10 %.
3. Polyvinyylialkoholi, Elvanol 71-30. Vesiliuos, kuiva-aine 7,5 % tai 10 %.
4. Polyvinyylialkoholi, Elvanol 90-50. Vesiliuos, kuiva-aine 10 %.
- 15 5. Polyvinyylialkoholi, Elvanol 85-30. Vesiliuos, kuiva-aine 10 %.
6. Polyvinyyliasetaatti, Swift 48124, Fohl, Reichold. Kuiva-aine 57,2%, pH 7,1.
7. Tackidex C 172, kuiva-ainetta 40 %, pH <7.
8. Tärkkelysliima DL20-1, VTT. Kuiva-ainetta 50 %, pH <7.
9. Tärkkelysdispersio 7DIPK500, VTT. Kuiva-ainetta 43,7 %, pH 3,0.

20

Sähköä johtava polymeeri oli kuiva-aineeltaan 9,1 %:inen polyaniliinin vesidispersio, jossa vastaionina oli dodekyylibentseenisulfonihappo. Yhdessä kokeessa käytettiin kuiva-aineeltaan 8,2 %:sta polyaniliinin vesidispersiota, jossa vastaionina oli p-tolueenisulfonihappo.

25

Seoksissa käytettiin pääosin alle 3 % polyaniliinia koko seoksen määrästä, mikä oli riittävä määrä antamaan tarvittavan sähkönjohtavuuden. Vain kahdessa seoksessa käytettiin suurempaa polyaniliinimäärää. Sekoituksissa käytettiin WMA Getzmanin pöytädispergaattoria ja kullekin näytteelle sopivan kokoista leikkaavaa terää. Sekoitusnopeutena oli tyypillisesti 1000 - 6000 rpm niin, ettei näytteeseen päässyt ilmaa. Sähkönjohtavuuden katsottiin olevan riittävä, kun näytteestä mitattu liiman pintaresistivisyys oli $10 \exp 4$ Ohmia.

30

Liimanäyte, josta pintaresistiivisyydet mitattiin, oli kartongille metallisella kierresauvalla levitetty kerros. Testauksessa käytettiin useita sauvoja, joilla saatiin eri paksuisia liimakerroksia kartongin päälle. Ohuin kerros tehtiin sauvalla 0 (sileä) ja paksuin sauvalla 4 (kierresyvyys 0,25 mm). Testikartonkina käytettiin M-real:n Avanta Prima-kartonkia, jossa karheamman puolen, eli taustan, pH oli 7,5 – 8, ja sileän puolen pH 8 – 8,5. Liimatestit tehtiin karheammalle puolelle, koska polyaniliinin havaittiin osaksi dedouppautuvan sileän puolen korkean pH:n vuoksi. Resistiivisyys nousi kahdesta neljään dekadia sileällä puolella eikä liiman adheesio pintaan ollut yhtä hyvä kuin karhealle puolelle.

10

Esimerkeissä 1-21 on esitetty, mitä sideaineita on käytetty.

15

Sideaineista päätettiin TKK:lla tehtäviin pienen mittakaavan laminointitesteihin käyttää polyvinyylialkoholipohjaista boraxia sisältävää Elvanol 85-30:sta, polyvinyyliasetaatti Swift 48124:ää ja tärkkelysliima DL20-1:sta. Kokeita varten valmistettiin polyvinyyli-alkoholista ja tärkkelyksestä sideaineet kahdella eri polyaniliinipitoisuudella. Lisäksi tehtiin liimauksessa nollakoe ilman polyaniliinia. Polyvinyyliasetaatista valmistettiin vain yksi polyaniliinia sisältävä sideaine. Laminaateista testattiin z-lujuus ja vaaleus (Y-arvo) ja liimasta viskositeetti polyaniliinipitoisuuden funktiona.

20

Näiden kokeiden jälkeen valmistettiin vielä boraxia sisältävästä polyvinyylialkoholista Elvanol 85-30 ja polyaniliinin vesidispersiosta liima pilot-mittakaavan testiä varten.

Yksittäiset valmistusesimerkit

25

ESIMERKKI 1. Sähköä johtava dekstriinisideaine.

30

Muovipurkkiin on punnittiin 40 g dekstriinisideainetta (Swift 37192, kap 62,4 %). Lisättiin 15 g polyaniliinin vesidispersiota. Dispersiota sekoitettiin 15-20 min dissolverilla.

Tuloksena oli hyvin tumman vihreä homogeeninen dispersio, josta 4 ml levitettiin sauvan 4 avulla kartongille. Kartonkia kuivattiin lämpökaapissa 10 min 105°C lämpötilassa.

Kuivaukseen jälkeen kartongin annettiin tasaantua noin tunnin, jonka jälkeen sideainekalvon pinnalta mitattiin pintaresistanssi. Resistanssimittaus uusittiin noin

kuukauden kuluttua ensimmäisestä mittauksesta. Sideainekalvon pintaresistanssi oli muuttumaton ja luokkaa $10 \exp 8 \Omega$.

ESIMERKKI 2. Sähköä johtava dekstriinisideaine.

5

Muovipurkkiin punnittiin 40 g dekstriinin vesiliuosta (Tackidex C172, kap. 40 %). Lisättiin 7,5 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä viskositeetiltaan alhainen, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille, kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 8 \Omega$.

10

ESIMERKKI 3. Sähköä johtava dekstriinisideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g dekstriinin vesiliuosta (Tackidex C172, kap. 40 %).
15 Lisättiin 8,5 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä viskositeetiltaan alhainen, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille, kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 7 \Omega$.

20 ESIMERKKI 4. Sähköä johtava polyvinyylialkoholisideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g polyvinyylialkoholin vesiliuosta (Elvanol 71-30 kap. 7,5%).
Lisättiin 3,9 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä viskositeetiltaan alhainen, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille tehtiin sileällä
25 sauvalla 0. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 7 \Omega$.

ESIMERKKI 5. Sähköä johtava polyvinyylialkoholisideaine.

30 Muovipurkkiin punnittiin 40 g polyvinyylialkoholin vesiliuosta (Elvanol 71-30 kap. 10 %).
Lisättiin 4,0 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä viskositeetiltaan alhainen, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille tehtiin sileällä sauvalla 0. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 7 \Omega$.

ESIMERKKI 6. Sähköä johtava polyvinyylialkoholisideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g polyvinyylialkoholien vesiliuosta (Elvanol 90-50 kap. 10 %).

- 5 Lisättiin 3,8 g polyaniliinin vesidisversiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä viskositeetiltaan alhainen, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 1. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 7 \Omega$.

10 ESIMERKKI 7. Sähköä johtava polyvinyylialkoholisideaine.

Kuten esimerkki 6, mutta levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 6 \Omega$.

15 ESIMERKKI 8. Sähköä johtava polyvinyylialkoholisideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g polyvinyylialkoholien vesiliuosta (Elvanol 85-30 kap. 10 %).

- Lisättiin 4,2 g polyaniliinin vesidisversiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä viskositeetiltaan alhainen, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 1.
- 20 Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 6 \Omega$.

ESIMERKKI 9. Sähköä johtava polyvinyylialkoholisideaine.

- 25 Muovipurkkiin punnittiin 40 g polyvinyylialkoholien vesiliuosta (Elvanol 85-30 kap. 10 %).
- Lisättiin 8,5 g polyaniliinin vesidisversiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä viskositeetiltaan alhainen, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 4.
- Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 5 \Omega$.

30

ESIMERKKI 10. Sähköä johtava polyvinyylisasetaattisideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g polyvinyylisasetaatin vesidisversiota (Swift 48124 kap. 57,2 %). Lisättiin 3,9 g polyaniliinin vesidisversiota. Tuloksena oli tumman vihreä, hyvin

levittyvä pastamainen sideaine. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 8 \Omega$.

5 ESIMERKKI 11. Sähköä johtava polyvinyylisetaattisideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g polyvinyylisetaatin vesidispersiota (Swift 48124 kap. 57,2 %). Lisättiin 5,0 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli tumman vihreä, hyvin levittyvä pastamainen sideaine. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 1. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 9 \Omega$.

ESIMERKKI 12. Sähköä johtava polyvinyylisetaattisideaine.

15 Muovipurkkiin punnittiin 40 g polyvinyylisetaatin vesidispersiota (Swift 48124 kap. 57,2 %). Lisättiin 7,7 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli tumman vihreä, viskositeetiltaan korkea, hyvin levittyvä, pastamainen sideaine. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 6 \Omega$.

20

ESIMERKKI 13. Sähköä johtava polyvinyylisetaattisideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g polyvinyylisetaatin vesidispersiota (Swift 48124 kap. 57,2 %). Lisättiin 14 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli tumman vihreä, pastamainen sideaine, johon alkaa muodostua flokkulanteja. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 5 \Omega$.

25

ESIMERKKI 14. Sähköä johtava karboksimeetyyliselluloosasideaine.

30

Muovipurkkiin punnittiin 40 g karboksimeetyyliselluloosan vesiliuosta (CMC kap. 10 %). Lisättiin 3,9 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä, viskositeetiltaan alhainen, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille tehtiin sileällä

sauvalla 0. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 9 \Omega$.

ESIMERKKI 15. Sähköä johtava karboksimeetyliselluloosasideaine.

5

Kuten esimerkki 14, mutta levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 8 \Omega$.

10 ESIMERKKI 16. Sähköä johtava tärkkelyssideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g vesiliukoista tärkkelysliimaa (DL20-1 kap. 50 %). Lisättiin 5,0 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä, viskositeetiltaan korkea, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille tehtiin sileällä sauvalla 0. Kuivaus ja
15 mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 9 \Omega$.

ESIMERKKI 17. Sähköä johtava tärkkelyssideaine.

20 Muovipurkkiin punnittiin 40 g vesiliukoista tärkkelysliimaa (DL20-1 kap. 50 %). Lisättiin 9,8 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä, viskositeetiltaan korkea, hyvin levittyvä dispersio. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 7 \Omega$.

25

ESIMERKKI 18. Sähköä johtava tärkkelyssideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g vesiliukoista tärkkelysliimaa (DL20-1 kap. 50 %). Lisättiin 13,2 g polyaniliinin vesidispersiota. Tuloksena oli hyvin tumman vihreä, hyvin levittyvä
30 dispersio. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 1. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \exp 6 \Omega$.

ESIMERKKI 19. Sähköä johtava tärkkelyssideaine.

Kuten esimerkki 18, mutta levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \times 10^5 \Omega$.

ESIMERKKI 20. Sähköä johtava tärkkelyssideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g veteen dispergoitua tärkkelyssideainetta (7DIPK500, kap. 43,7 %). Lisättiin 2,7 g polyaniliinin vesidisversiota. Tuloksena oli tumman vihreä, hyvin levittyvä pastamainen dispersio. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Kuivaus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \times 10^8 \Omega$.

ESIMERKKI 21. Sähköä johtava tärkkelyssideaine.

Muovipurkkiin punnittiin 40 g veteen dispergoitua tärkkelyssideainetta (7DIPK500, kap. 43,7 %). Lisättiin 3,3 g polyaniliinin vesidisversiota. Tuloksena oli tumman vihreä, viskoosi pastamainen dispersio, joka flokkaa alle vuorokaudessa valmistuksen jälkeen. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Kuivatus ja mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli kuukauden päästä muuttumaton $10 \times 10^8 \Omega$.

TAULUKKO I. Yhteenvedo esimerkkien 1-21 tuloksista.

Sideaine	Polyaniliinia Kuiva- aineesta %	Polyaniliinia Seoksesta %	Pintaresist. Kartongilla Ω	Sauva	Huom.
Dextriini Swift Kap 62,4 %	5,18	2,5	10exp8	4	Hyvin tumma dispersio
CMC, 10 %	8,8	0,8	10exp9	0	Hyvin tumma homog. dispersio
	8,8	0,8	10exp8	4	
PVA, Elvanol 71-30 Kap.7,5 %	10,6	0,8	10exp7	0	Hyvin tumma homog. dispersio
PVA, Elvanol 71-30 Kap 10 %	8,3	0,82	10exp7	0	Hyvin tumma homog. dispersio
PVA Elvanol 90-50 Kap 10 %	8	0,8	10exp7	1	Hyvin tumma homog. dispersio
	8	0,8	10exp6	4	
PVA Elvanol 85-30 Kap.10 %	8,7	0,86	10exp6	1	Hyvin tumma homog. dispersio
	16,2	1,6	10exp5	4	
PVAc Swift 48124	1,53	0,8	10exp8	4	Homogeeninen Vihreä pasta
	1,95	1,0	10exp9	1	
	2,97	1,47	10exp6	4	
	5,27	2,4	10exp5	4	
Tackidex C172 Kap.40 %	4,1	1,4	10exp8	4	Hyvin tumma Alh. Visko
	4,6	1,6	10exp7	4	
Tärbkelysdispersio 7DIPK500 kap. 43,7 %	1,39	0,58	10exp8	4	Vihreä pasta Huono säilyvyys Flokkaa
	1,69	0,7	10exp6	4	
Tärbkelys DL20-1 Kap.50%	2,22	1,0	10exp9	0	Homogeeninen Tumman vihreä dispersio
	4,27	1,8	10exp7	4	
	5,67	2,26	10exp6	1	
	5,6	2,26	10exp5	4	

5 ESIMERKKI 22. Sähköä johtava polyvinyylialkoholisideaine.

Lasipurkkiin punnittiin 10 g polyvinyylialkoholien vesiliuosta (Elvanol 71-30, kap. 10 %).
 Lisättiin 27 g polyaniliinin vesidispersiota (p-TSA vastaionina, kap. 8,2 %). Sekoitettiin 20
 min ja tuloksena oli musta dispersio. Levitys kartongille tehtiin sauvalla 4. Kuivatus ja
 mittaukset kuten esimerkissä 1. Sideainekalvon pintaresistanssi oli 10exp6 Ohmia.

LAMINOINTIKOKEET
ESIMERKKI 23. Polyvinyylialkoholisideaine laminointikokeisiin.

15

Kahteen purkkiin punnittiin 700 g polyvinyylialkoholien vesiliuosta (Elvanol 85-30, kap.

10 %). Toiseen lisättiin 75 g polyaniliinin vesidispersiota ja toiseen 150 g. Dispersiota sekoitettiin 30 min dissolverilla. Tuloksena oli kaksi hyvin tumman vihreää, hyvin levittyvää dispersiota, joiden polyaniliinipitoisuudet koko seoksesta olivat 0,88 % ja 1,6 %. Sideaineet lähetettiin TKK:lle laminointikokeita varten.

5

ESIMERKKI 24. Tärkkelyssideaine laminointikokeisiin

Kahteen purkkiin punnittiin 700 g vesiliukoista tärkkelyssideainetta (DL20-1, kap. 50%). Toiseen lisättiin 114 g polyaniliinin vesidispersiota ja toiseen 231 g. Dispersiota sekoitettiin 30 min dissolverilla. Tuloksena oli kaksi hyvin tumman vihreää dispersiota, joiden polyaniliinipitoisuudet koko seoksesta olivat 1,27 % ja 2,26 %. Sideaineet lähetettiin TKK:lle laminointikokeita varten.

10

ESIMERKKI 25. Sähköä johtava polyvinyyliasetaattisideaine.

15

Muovipurkkiin punnittiin 120 g polyvinyyliasetaatin vesidispersiota (Swift 48124 kap. 57,2%). Lisättiin 20 g polyaniliinin vesidispersiota. Dispersiota sekoitettiin 30 min dissolverilla. Tuloksena oli tumman vihreä, pastamainen dispersio, jonka polyaniliinipitoisuus koko seoksesta oli 1,3%. Näyte lähetettiin TKK:lle laminointitesteihin.

20

Liimojen viskositeetit analysoitiin TKK:lla ennen laminointia Brookfield 2000 viskositeettimittarilla lämpötilassa 25°C, karalla n:o 5 ja karan pyörimisnopeudella 100 rpm. Tulokset on esitetty taulukossa II.

25

TAULUKKO II. Polyaniliinin vaikutus liimasideaineiden viskositeettiin Brookfield-menetelmällä lämpötilassa 25°C. Kara n:o 5 ja pyörimisnopeus 100 rpm.

Sideaine	Polyaniliinia sideaineesta, %	Viskositeetti, P
Tärkkelys DL20-1	0	684
	1,27	1056
	2,26	4290
PVOH, Elvanol 85-30	0	2520
	0,88	3280
	1,6	4920
PVAc, Swift 48124	0	87
	1,3	356

- 5 Kuten taulukosta II voidaan havaita, sideaineen viskositeetti nousee polyaniliinipitoisuuden kasvaessa.

PAPERILAMINAATIT

- 10 TKK:lla valmistettiin sideaineiden avulla kahdesta paperista laminaatti. Sideaine levitettiin laminaatin alapuolisella arkille käsisauvalla (sauva n:o 0). Välittömästi sideaineen levityksen jälkeen arkit puristettiin yhteen tasopuristimella huoneen lämmössä. Laminaatit myös kuivattiin kevyen puristuksen alla huoneen lämmössä.
- 15 Paperilaminaateista testattiin liimauslujuus eli z-lujuus ja vaaleus. Paperilaminaatin z-lujuus testattiin TAPPI-standardin T 569 pm-1 mukaisesti. Paperilaminaatin vaaleus (Y-arvo) mitattiin SCAN-P 8:93 testimenetelmällä. Tulokset on esitetty taulukossa III.

TAULUKKO III. Paperilaminaatin z-lujuus ja vaaleus (Y-arvo) eri sideaineilla ja sideaineen polyaniliinipitoisuuksilla.

Sideaine	Polyaniliinipitoisuus, %	z-lujuus, Scott bond, J/m ²	Y-vaaleus, %
Tärkkelys DL20-1	0	341	83,9
	1,27	381	79,8
	2,26	450	74,7
PVOH, Elvanol 85-30	0	501	84,1
	0,88	490	76,9
	1,6	503	76,7
PVAc, Swift 48124	0	314	83,0
	1,3	406	78,2

5

Taulukosta III havaitaan, että sideaineen polyaniliinipitoisuudella ei polyvinyylialkoholin kanssa ollut vaikutusta z-lujuuteen, kun puolestaan tärkkelyksen ja polyvinyyliasetaatin kanssa z-lujuus kasvaa polyaniliinipitoisuuden kasvaessa.

- 10 Laminaattien vaaleus laskee mitä enemmän polyaniliinia sideaineen joukossa. Vaaleuden laskuun on luonnollisen selityksenä polyaniliinin tumman vihreä väri.

PILOT-MITTAKAAVAN LAMINOINTIKOE

15

Pilot-mittakaavan laminointikoetta varten valmistettiin 7554 g kuiva-aineeltaan 10%:ista polyaniliinin vesidispersiota, joka sisälsi 1,28 % polyvinyylialkoholi Elvanol 85-30:ia. Tämä oli esisekoitteena suuremmalle 66 kg polyvinyylialkoholisideaine-erälle, joka valmistettiin KCL:ssa.

20

Pilot-mittakaavan laminointitestiä varten valmistettiin ensin 200 litraan polyvinyyli-alkoholisideainetta, jossa Elvanol 85-30-jauhe (PVOH+boorihappo+fumaarihappo) lisättiin kylmään veteen samalla sekoittaen. Sekoitettiin kunnes seos oli tasainen. Lämmitettiin

>90°C suoralla höyryllä noin 30 minuuttia. Annettiin jäähtyä samalla sekoittaen. Liiman polyvinyylialkoholipitoisuus oli 9 % ja viskositeetti 510 cP.

- 5 Edellä valmistetusta sideaineesta otettiin 60 kg toiseen sekoitusastiaan, johon lisättiin sekoittaen 6 kg polyaniliinin vesidispersiota, Sekoitettiin, kunnes seos oli tasainen. Seoksen polyaniliinipitoisuus oli noin 0,9 % ja viskositeetti 560/620 cP.

LAMINAATIN VALMISTUS

- 10 Kaksi pilot-paperikoneella tehtyä paperirainaa liimattiin yhteen laminointikoneella. Käytetyn paperin kuitukoostumus oli 70 % mekaanista massaa ja 30 % havusellua (+ 30 % täyteainetta, kaoliini, ja 0,6 % tärkkelystä). Ajo pH oli 5,0. Paperin neliömassa noin 45 g/m² ja rainan leveys 55 cm. Liima levitettiin tela-applikointina. Liimana käytettiin polyvinyylialkoholin ja polyaniliinin seosta kahdella eri annostuksella. Laminaateista
15 määritetyt liimamäärät olivat noin 1 - 3,5 g/m². Kuivatuslämpötilan asetusarvo oli 150°C ja laminointikoneen nopeus 42 m/min.

- Valmiista paperilaminaatista määritettiin liimapitoisuus, neliömassa, pintaresistiivisyys, palstautumislujuus ja vaaleus. Pintaresistiivisyydet mitattiin paperin resistiivisyyden
20 määrittämiseen käytetyllä standardimenetelmällä, ASTM D257-93, paperin molemmilta puolilta. Menetelmässä näyte sijoitetaan kahden elektrodin väliin. Alempaa ympyränmuotoista keskielektrodiä ympäröi toinen kehäelektrodi. Pintaresistiivisyys mitataan alemman keskielektrodin ja kehäelektrodin välisestä jännitteestä ylemmän elektrodin eliminoidessa paperin paksuussuuntaisesta johtavuudesta aiheutuvat virheet.
25 Laitteisto koostuu HP 4339A-mallisesta korkearesistiivisyydmittarista ja HP 16008B-maillisesta mittausgeometriasta. Mittauslämpötila oli 23°C, ilman suhteellinen kosteus 20 % RH, mittausjännite 100 DC V ja varausaika 30,0 s. Taulukossa IV on esitetty pilot-laminaateista mitatut pintaresistiivisyydet ja taulukossa V lujuus- ja vaaleusarvot.

TAULUKKO IV. Polyvinyylialkoholin ja polyaniliinin seoksella liimatuista pilot-laminaateista mitatut pintaresistiivisyydet. Referenssinä pohjapaperi ennen laminointia ja pelkällä polyvinyylialkoholilla liimattu laminaatti. Tulokset ovat kymmenen mittauksen keskiarvoja.

5

Näyte	Ts/pinta Keskiarvo Ω / \square	Ts/pinta Hajonta Ω / \square	Bs/pohja Keskiarvo Ω / \square	Bs/pohja Hajonta Ω / \square
Pohjapaperi	3,01E+13	5,80E+12	6,21E+13	8,03E+13
PVOH 1,1 g/m ²	1,18E+14	1,34E+14	8,43E+13	4,82E+13
PAN+PVOH 1,8 g/m ²	1,01E+14	1,56E+14	8,22E+13	4,20E+13
PAN+PVOH 3,4 g/m ²	3,76E+13	1,47E+13	4,21E+13	1,28E+13

Tässä tapauksessa resistiivisyydet on mitattu laminaatin pinnoilta, jolloin molemmissa tapauksissa on eristävä paperikerros johtavan kerroksen päällä ja näin ollen on mitattu eristävän kerroksen johtavuutta. Taulukosta käy ilmi, ettei johtava liimakerros ole tunkeutunut paperin läpi vaan on halutussa paikassa paperilaminaattien välissä. Toista kerrosta päästään käsittelemään impregnoimalla happoa tai emästä ensimmäisen kerroksen läpi.

10

TAULUKKO V. Polyvinyylialkoholin ja polyaniliinin seoksella liimatuista pilot-laminaateista mitatut lujuus- ja vaaleusarvot. Referenssinä pelkällä PVOH:lla liimattu laminaatti.

15

	Sideaine- pitoisuus, g/m ²	Neliömassa, g/m ²	Palstautumislujuus, J/m ²	Vaaleus, %
Polyvinyylialkoholi (PVOH)	1,1	94,4	230	76,9
PVOH + polyaniliini	1,8	95,1	122	73,7
PVOH + polyaniliini	3,4	96,7	354	71,8

Patenttivaatimukset:

1. Monikerrostuote, joka käsittää
 - ainakin yhden ensimmäisen kerroksen, joka koostuu selluloosa- tai lignoselluloosakuiduista ja
 - ainakin yhden toisen kerroksen, joka on ensimmäisen kerroksen vieressä tai välimatkan päässä siitä,t u n n e t t u siitä, että
 - toinen kerros sisältää synteettistä, sähköä johtavaa polymeeriä, joka on sekoitettuna sideaineeseen, joka muodostaa sideainematriisin,jolloin toinen kerros on ainakin osittain sähköä johtava.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että sideaine muodostaa yhdessä sähköä johtavan polymeerin kanssa homogeenisen seoksen.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että toisen kerroksen sideaine käsittää veteen liukenevan tai dispergoituvan sideaineen.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että sideaine käsittää dekstriiniä, karboksimeyylliselluloosaa, polyvinyylialkoholia, polyvinyyli-asetaattia tai tärkkelykseen tai tärkkelysjohdannaiseen perustuvaa sideainetta.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että se käsittää kaksi ensimmäistä kerrosta, jotka on kiinnitetty toisiinsa niiden väliin sovitetulla toisella kerroksella.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että ensimmäiset kerrokset koostuvat kuituradoista.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että kuituradat koostuvat epäsymmetrisistä paperi- tai kartonkiradoista.
8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä,

että se käsittää edelleen kolmannen kerroksen, joka on sovitettu ensimmäisen tai toisen kerroksen päälle.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että kolmas
5 kerros koostuu muovikalvosta, joka on ekstrudoitu tuotteen pintaan.

10. Patenttivaatimuksen 8 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että kolmas kerros koostuu päällystysainekerroksesta.

10 11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että toinen kerros sisältää sähköä johtavana polymeerinä polyaniliinia, polypyrrolia tai polytiofeeniä.

12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä,
15 että toisen kerroksen sähköä johtavan polymeerin pitoisuus on noin 0,1 – 10 paino-%.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että toisen kerroksen pintaresistiviteetti on noin $10 \exp 2 - 10 \exp 11$ Ohmia.

20 14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, että toisen kerroksen sähköä johtavan polymeerin sähköjohtavuutta on muutettu alueellisesti sähköä johtavan tai vastaavasti sähköä johtamattoman kuvioinnin muodostamiseksi.

25 15. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen monikerrostuote, t u n n e t t u siitä, monikerrostuotteen pinta on varustettu sähköä johtavaa polymeeriä sisältävää kerrosta osoittavalla visuaalisella merkinnällä.

30 16. Menetelmä monikerrostuotteen aikaansaamiseksi, jonka menetelmän mukaan valmistetaan

- ainakin yksi kuitukerros, joka koostuu selluloosa- tai lignoselluloosakuiduista ja
- ainakin yksi liima-ainekerros, joka sovitetaan kuituainekerroksen päällä,

t u n n e t t u siitä, että

- liima-ainekerros muodostetaan seoksesta, joka sisältää synteettistä, sähköä johtavaa polymeeriä, joka on sekoitettuna sideaineeseen, ja
- tämä sideaineseos levitetään kuitukerroksen päälle.

5 17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaineseos levitetään ainakin osittain jatkuvaksi kerrokseksi kuitukerroksen päälle ja annetaan kiinnittyä siihen.

10 18. Patenttivaatimuksen 16 tai 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaineella kiinnitetään toisiinsa kaksi kuitukerrosta.

19. Jonkin patenttivaatimuksen 14 – 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sähköä johtavaa polymeeriä sekoitettiin dispersiomuodossa sideaineeseen.

15 20. Jonkin patenttivaatimuksen 14 – 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan sideaineseos, jossa sähköä johtavan polymeerin pitoisuus on noin 0,1 – 10 % seoksen painosta.

20 21. Jonkin patenttivaatimuksen 14 – 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaine on veteen liukenevaa tai muodostaa veteen dispersion ja käsittää esim. dekstriiniä, karboksimeetyyliselluloosaa, polyvinyylialkoholia, polyvinyyliasetaattia tai tärkkelykseen tai tärkkelysjohdannaiseen perustuvaa sideainetta.

25 22. Jonkin patenttivaatimuksen 14 – 21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sähköä johtavaa polymeeriä käytetään doupatussa muodossa.

23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sähköä johtava polymeeri sekoitetaan sideaineeseen happamassa pH-arvossa, sopivimmin pH-arvossa 1 – 6,5.

30 24. Jonkin patenttivaatimuksen 14 – 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että muodostettavan sideainekerroksen pintaresistiivisyys on saatettavissa arvoon $10 \exp 2 - 10 \exp 11$ Ohmia.

25. Jonkin patenttivaatimuksen 14 – 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sideaineseos levitetään kuituradalle, jonka pH-arvo on korkeintaan 8.
26. Jonkin patenttivaatimuksen 14 – 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
5 polymeerin sähkönjohtavuutta muutetaan douppaamalla sähköä johtamaton polymeeri tai vastaavasti dedouppaamalla sähköä johtava polymeeri.
27. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sähköä johtamaton polymeeri doupataan käsittelemällä polymeerikerrosta happoliuoksella, jolla
10 maalataan haluttu kuviointi paperi- tai kartonkituotteen pintaan.
28. Patenttivaatimuksen 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sähköä johtava polymeeri dedoupataan käsittelemällä polymeerikerrosta emäsluoksella, jolla maalataan haluttu kuviointi paperi- tai kartonkituotteen pintaan.
15
29. Jonkin patenttivaatimuksen 26 – 28 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sähköä johtava polymeeri doupataan painamalla paperi- tai kartonkituotteen pintaan haluttu kuviointi käyttämällä painoväriä, joka kykenee douppaamaan tai dedouppaamaan sähköä johtavan polymeerin.
20
30. Jonkin patenttivaatimuksen 14 – 29 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että paperi- tai kartonkituotteen pintaan painetaan kuviointi, josta käy ilmi, miten toisen kerroksen sähkönjohtavuus voidaan todeta.

(57) Tiivistelmä:

Monikerrostuote ja menetelmä sen valmistamiseksi.
Tuote käsittää ainakin yhden ensimmäisen kerroksen, joka koostuu selluloosa- tai lignoselluloosakuiduista ja ainakin yhden toisen kerroksen, joka on ensimmäisen kerroksen vieressä tai välimatkan päässä siitä. Keksinnön mukaan toinen kerros sisältää synteettistä, sähköä johtavaa polymeeriä, joka on sekoitettuna sideaineeseen, joka muodostaa sideainematriisin, jolloin toinen kerros on ainakin osittain sähköä johtava. Keksinnön mukaan voidaan valmistaa sähköä johtavia laminaatteja, jotka sopivat aitoustuotteisiin.